# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-019918

(43) Date of publication of application: 23.01.1992

(51)Int.CI.

H01B 13/00 B21F 19/00 C22F 1/00 // C22C 27/02 C23C 2/38 H01B 12/10

(21)Application number: 02-122441

(71)Applicant: HITACHI CABLE LTD

HITACHI LTD

NATL RES INST FOR METALS

(22) Date of filing:

11.05.1990

(72)Inventor: KAMATA KUNITAKA

TADA NAOFUMI

WADAYAMA YOSHIHIDE

**INOUE TADASHI** 

# (54) NB3AL-TYPE SUPERCONDUCTOR WIRE MANUFACTURING METHOD AND ITS **APPARATUS**

# (57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture an Nb3Al-type superconductor wire having high critical current density in a magnetic field as high as 20T in intensity level and high stability by immersing a composite multicore wire after drawing process in a molten metal to solidify the molten metal on the circumference of the composite multicore wire and forming a stabilized metal on the outer circumference of the superconductor wire.

CONSTITUTION: A composite multicore wire consisting of a large number of Al alloy core wires and a Nb matrix is immersed in a molten metal, especially copper, a copper alloy, silver, a silver alloy, etc., at ≥1200°C to coat the outer circumference of the Nb3Al-type superconductor wire with a stabilized metal with high adhesion strength. After quenching the wire after coating with the stabilized metal, heat treatment at 700-950°C is carried out. At that time, to avoid a neighboring effect, the diameter of the core is set to be ≥0.1µm. Also, to stabilize the wire electromagnetically, the diameter of the core is set to be ≤10µm.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# ② 公開特許公報(A) 平4-19918

 動Int. Cl. 5
 識別記号
 庁内整理番号
 郷公開 平成 4 年(1992) 1 月23日

 H 01 B 13/00 B 21 F 19/00 C 22 F 1/00 D 8015-4K※
 5 6 5 Z 8936-5 G 7217-4 E 8015-4 K ※

ら発明の名称 Nb₁A1系超電導線材の製造方法並びに製造装置

②特 願 平2-122441

②出 願 平2(1990)5月11日

⑩発 明 者 鎌 田 圀 尚 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 日立電線株式会社 内

⑩発 明 者 多 田 直 文 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内

明 者 和 田 山 芳 英 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

⑪出 顋 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑪出 顋 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑪出 願 人 科学技術庁金属材料技 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

術研究所長

最終頁に続く

@発

明細書

- 1. 発明の名称 Nb3 A』 系超電導線材の製造 方法並びに製造装置
- 2、特許請求の範囲
- (1) 多数本のA』あるいはA』合金心材とN b マトリックスより成る複合多心線を冷間加工した後、熱処理してなる超電導線材の製造方法において、冷間加工後の該複合多心線を腐離金属中に浸漬することにより、溶融金属を該複合多心線の周囲で凝固させ、超電導線材の外周部に安定化金属を形成することを特徴とするN b 3 A』系超電導材の製造方法。
- (2) 請求項1記載において、A』あるいはA』 合金心材の直径あるいは厚さが0、1~10 μmであることを特徴とするNb3 A』系超 電海設材の製造方法。
- (3) 請求項1記載において、1、200℃以上の溶融金属中に浸漬後急冷し、700~950℃の温度で追加熱処理することを特徴とするNb3A1系超電導線材の製造方法。

- (4) 請求項1記載において、溶融金属は銅あるいは銅合金、銀あるいは銀合金より成ることを特徴とするNbaAI系超電導線材の製造方法。
- (5) 請求項1記載において、複合多心線の溶融金属中への浸漬は、一定温度に保持された溶融金属中で0、1気圧以上の不活性ガス雰囲気で行なうことを特徴とするNb3 A』 系超電海線材の製造方法。
- (6) 請求項1記載において、外周部に安定化金属が形成された該複合多心線を多数本集合させて一体化あるいは撚線化させたことを特徴とするNbs Al 系超電導線材の製造方法。
- (7) 不活性ガス供給手段と真空排気手段とを備えた密閉室中に、複合多心線巻付け用スプールと複合多心線巻取り用スプールと複合多心線巻誘導する誘導ロールを設け、該誘導ロール間に金鳳溶融槽と冷却槽とを連続して配備したことを特徴とする請求項1、3、4又は5のいずれか1項記載のNb3AJ系超電導

線材の製造方法に用いる装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、Nbs Al 系超電導線材に係り、特に20テスラ級の高磁界で高電流密度を有し、安定化材で被覆された高安定なNbs Al 系超電導線材の製造方法並びに製造装置に関する。

#### [従来の技術]

また、特開昭62-29017号公報に記載の如く、NbとAIの粉末を混合、加工後、電子ビーム照射し、500~1、000℃で熱処理して

してなる超電導線材の製造方法において、冷間加工後の該複合多心線を溶融金属中に浸漬する凝固により、溶融金属を該複合多心線の周囲で凝固の外間部に安定化金属を形成の外間がある。 A』 系超電導線材の製造方法としたものである。 上記において、 A』 あるいは A』 合金心材の直径あるいは Pみが O. 1~10 μm であり、溶融金属は 網あるいは銀合金よりなる・

本願発明において、Nbs A』系超電導線材の外間部に安定化金属を被覆するために、多数本のA』合金心材とNbマトリックスよりなる複合多心線を、1200℃以上の溶融金属、特に剝あるいは銅合金、銀あるいは銀合金中に浸漬、被覆後急冷した後、700~950℃の温度で熱処理するのがよい。

また、生成した N b a A 』 系超電導線材の高磁界下での臨界電流密度を高めるために、多数本のA』合金心材の間隔を、近接効果を生じない範囲内で細線化加工し、1、200℃以上の温度に加

NbaA』 系超電券線材としていた。

## [発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、20テスラ級の高磁界で高電流密度を有し、安定化材で被覆された高安定な Nbs Al 系極細多心超電導線材の製造方法並び に製造装置を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段]

上記目的を達成するために、本発明では、多数本のAIあるいはAI合金心材とNbマトリックスより成る複合多心線を冷間加工した後、熱処理

熱急冷した後、700~950℃の温度で熱処理 する。

そして、大電流容量で電磁気的安定性のよい Nbs Al 系超電導線材とするために、外間部に 安定化金属が被覆されたAl 合金心材/Nbマト リックス複合多心線をさらに多数本集合して一本 化あるい撚線化したものである。

さらに、本発明の方法で経済的にかつ精度よく N b a A 』 系超電導線材の長尺線を製造するため に、多数本のA 』 合金心材とN b マトリックスよ りなる複合多心長尺線を一定温度に保持された溶 融金属中に浸漬する。その際、0.1気圧以上の 不活性ガス雰囲気で行なうものである。

また、上記他の目的を達成するために、本発明では、前記のNbs AJ系超電導線材の製造方法に用いる装置として、不活性ガス供給手段と真空排気手段とを備えた密閉室中に、複合多心線巻付け用スプールと複合多心線巻取り用スプールと複合多心線巻取り用スプールと複合多心線巻取り用スプールと複合の心線を誘導する誘導ロールを設け、該誘導ロール間に金属溶融権と冷却槽とを連続して配備し

た装置としたものである。 [作用]

本発明は、多数本のAI合金心材とNbマトリ ックスよりなる複合多心線を、1,200℃以上 の溶酔金属特に飼あるいは銅合金、銀あるいは銀 合金中に浸漬することにより、Nbs Al 系超電 導線材の外周部に安定化金属を密着性よく被覆す ることができる。これは、化学量論組成の N b a A 』を形成させるに必要な加熱処理を、溶 融した安定化金属中にて行ない、Nb3 A』を形 成する熱処理と安定化金属の被覆を同時に行なわ せるものである。1,200℃以上の溶融した Cuには、部分的にマトリックスのNb、が溶出す るが、予めCu中にNbを固溶させておけば、マ トリックスよりのNbの溶出は防止できる。Ag の場合には、1,400~1,700℃でNbを 固溶せず、実質的にマトリックスのNbの溶出は ない。一方、鯛あるいは鯛合金、銀あるいは銀合 金は、高温度で蒸気圧が高くなり蒸発し易くなる が、これは、0.1気圧以上の圧力を有する不活

構造のNbに富むNbーA』過飽和固溶体を、常温まで持ち来すことができる。このNbーA』過飽和固溶体は、加工性があるので、場合によっては塑性加工した後、700~950℃の温度に加熱することにより、微細な結晶粒のNb。A』超電券線材とすることができる。

 性ガス雰囲気とすることにより、網あるいは組合 金、銀あるいは銀合金の薫発損失を抑制すること ができる。なお、溶融した安定化金属とNbマト リックスとの反応が、どうしても避けられない場 合は、Nbマトリックスの表面に、予めNbおよ び溶験した安定化金属と反応しないセラミックス やNb以外の高融点金属を、被覆しておく方法も 有効である。いずれにしても、上記の方法で安定 化金属を被覆後急冷した後、700~950℃の 温度で熱処理することにより、安定化金属で被覆 された高性能なNb3 AI 系超電導線材を得るこ とができる。例え被覆された安定化金属がCu-N b であっても、700~950℃ではCu中に Nbは殆ど固溶しないため、Cu-Nb合金層よ りNbが晶出し、被覆層は電気比抵抗の小さい Cuとなり安定化材としての機能を確保すること

また、本方法は化学量論組成よりNbに富む複合多心線構造にした場合、1,200℃以上の温度に加熱して急冷することにより、体心立方結晶

下にする必要がある。

本発明は、外周部に安定化金属が被覆された。
A』合金心材/Nbマトリックス複合多心線を、
さらに多数本集合して一体化あるいは微線化する
ことにより、大電流容量で電磁気的安定性のよい。
Nbз A』系超電薄線材とすることができる。これは、A』合金心材/Nbマトリックス複合多い
はいめて可能となった線材の構成であり、、従来技術ではこのような方法をとることはできず、電磁気的安定性に劣るNbз A』系超電導線材となる。
【実験例】

以下、本発明の実施例を図面により従来例と比較して説明するが、本発明はこれらに限定されない

第1図は本発明の製造方法によるNbs A』 不 を細多心線材の製造工程を、第2図は従来の製造 方法によるNbs A』 不極細多心線材の製造工程 を示す。A』 合金心材とNb管を複合化し、細線 化加工を行なって複合単心線を製造する工程、多

N b s A l よりN b に富む過飽和固溶体を生成させ、急冷することにより高温度で安定な相を常温まで持ち来すことができるからである。さらには、急冷した複合多心線がN b s A l よりN b に富む過飽和固溶体の場合には、さらに細線化加工、あるいは多数本の複合線を集合して一体化加工、燃線化加工を行なうことができる。そして、最終す

極細多心超電導線材を製造した。

次にこの線材よりサンプルを切り出し、抵抗法 で温度を変えながら臨界温度並びに臨界温度直上 におけるマトリックスの電気抵抗を測定した。そ の結果、臨界温度は中点の温度で17、9K、マ トリックスの比抵抗は1.6×10°Ω cm が得ら れた。従来のNbsA』 極細多心線材では、臨界 温度が15.6K、マトリックスの比抵抗は 5. 0×10<sup>7</sup> Ω cm であり、臨界温度で2.3 K、 マトリックスの比抵抗で約30分の1に改良する ことが出来た。また、この線材よりサンプルを切 り出し、4.2Kで印加磁界を変化させて臨界電 流を測定した。第3図にその測定結果を示す。臨 界電流値は、1μV/coの電圧が発生した点の電 流値とし、臨界電流密度は安定化材を除く断面積 当りで算出したものである。第3図の1は本実施・ 例の磁界一臨界電流密度特性、4は従来の複合加 工法によるNbs Al 極細多心線材の磁界一臨界 電流密度特性である。この図から明らかなように、 本発明の方法は、10丁以上の全磁界領域で従来

法において、700~950℃に加熱し、

N b s A 』結晶の再配列、微細化を行ない高磁界中で高電流密度を有し、安定化金属で被覆された電磁気的安定性のよい N b s A 』 系極細多心超電導線材を得ることができる。

#### 実施例1

直径6.5mmのAl-5原子%Mg合金棒に外径11.0mm、内径7.0mmのNb管を被せ、外径1.0mmまで室温で伸線加工を行ない複合単心線を製造した。次にこの複合単心線331本を束ねて外径25.5mm、内径21.5mmのNb管に挿入し、外径0.2mmまで室温で伸線加工を行ない複合多心線を製造した。この時、Al-5原子%Mg心材度径は約5μmである。次に、この複合多心線を1気圧のArガス雰囲気中で

700℃に加熱、溶融された銀浴中に10分間浸漬し、約50μm厚さの銀を被覆した後、室温まで急冷した。その後、真空中で850℃×
 70hの加熱を行なって銀被覆されたNbaAI

法に比べて臨界電流密度が高く、特に15~16 T以上の高磁界域で高い臨界電流密度を有することがわかる。例えば、20Tの磁界中では、従来 法に比べて約100倍の臨界電流密度を有する高 磁界用Nb3AJ 極細多心線材である。

#### 実施例2

実施例1と同様に複合単心線、複合多心線を製作し、外径1mm、A』-5原子%Mg合金の心材径約1μm、心材本数109、561本のNbマトリックス複合多心線を得た。次にこの複合多心線を100tcのArがス雰囲気中で1400℃に加熱、溶酸された(Cu-10原子%Nb)沿中に10分間浸漬し、約0・1mm厚さのCu-Nb合金を被覆した後、室温まで急冷した。その後、真空中で850℃×50hの加熱を行なってくり、真空中で850℃×50hの加熱を行なってくり、

実施例1と同様にサンプルの臨界温度、マトリックスの電気抵抗、磁界一臨界電流密度特性を測

#### 実施例3

Nb3 A』よりNbに富むNb-A』過飽和固溶体の複合多心線を製造するために、A』-5原子%Mg心材と複合単心線のNbマトリックスと

た.

実施例1、2と同様にサンプルの臨界温度、マナ トリックスの電気抵抗、磁界一臨界電流密度特性 を測定した結果、臨界温度は17.8Kで、マト リックスの比抵抗は1.6×10 \* Ω caと実施例 1と同様の性能が得られた。ただ本実施例の磁界 - 臨界電流密度特性は、第3図の3に示すように 実施例1、2の場合と異なって低磁界域では低い が、14 丁以上の高磁界域では従来法に比べて高 く、20丁近傍の磁界でも臨界電流密度の低下が 少ないことがわかる。このような磁界ー臨界電流 密度特性の相違は、Nbз A』化合物の量、化学 量論組成からのずれ、Nb3 Alの結晶粒度等が 関係して生じているものである。いずれにしても、 高磁界では十分実用に耐える高電流密度を有し、 安定化金属で被覆された電磁気的安定性のよい Nbs Al 極細多心超電導線材が得られた。

### 実施例4

実施例3と同様な方法で、外径1.4mmで、そ

の断面積比が実施例1と異なる線材構成とした。 すなわち、直径5.5mmのA』-5原子%Mg合金棒に外径11.0mm内径6.0mmのNb管を被せ、外径1.0mmまで室温で伸線加工を行ない複合単心線を製造した。

次に、この線材よりサンプルを切り出し、液体 H e 中で 2 0 T の外部磁界を与え、臨界電流特性 を測定した。その結果を第 5 図に示す。 1  $\times$ 1  $0^{-n}$   $\Omega$  con の抵抗発生時の電流値を臨界電流値と

ある.

すると、その値は240Aであった。また、本線材では銀被覆されているため電圧発生は比較的ゆるやかで、安定化材で被覆されていない従来法の線材に比べて電磁気的安定性に優れた高磁界で大電流容量のNbsA』極細多心超電導線材であることがわかった。

#### 実施例5

第6図は本発明のNbs A』系超電海線材の製造装置の主要な構成部を示す。多数本のA』合金 心材とNbマトリックスよりなる複合多心長長高 心材とNbマトリックスよりけられており、高 足に加熱、溶融されて安定化金属溶融槽166と溶液を関する。溶融を全域を関する。溶融槽166の加熱温度は、り、13により、13により、13によりの雰囲気19の圧力を調査できるようになっている。溶融槽16の加熱温度は、り、14を高になる。溶血を変更性と溶験した安定ともの点から選択されるが、少なくとも

かつ常電導転移させることなく安定して発生し得るので、液体 H e の消費量の少ない経済的な装置とすることができる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法によるNbs A』系 極細多心線材の製造工程図、第2図は従来の製造 方法によるNbs A』系極細多心線材の製造工程 図、第3図は本発明及び従来の製造方法による Nbs A』系極細多心線材の4.2 Kでの磁界ー 臨界電流密度特性図、第4図は本発明の

N b a A 』 系超電導線材の横断面図、第5図は本 発明の N b a A 』 系極細多心線材の電流 - 電圧特 性図、第6図は本発明の N b a A 』 系超電導線材 の製造装置の機略図である。

- 1:実施例1の磁界-臨界電流密度特性、
- 2:実施例2の磁界 臨界電流密度特性、
- 3:実施例3の磁界-磁界電流密度特性、
- 4: 従来例の磁界-臨界電流密度特性、
- 5: Nbs Al 極細多心超電導線材、
- 6:銀被覆、

1 . 2 0 0 ℃以上の温度が必要で、雰囲気 1 9 の 圧力は安定化金属の種類と加熱温度の点から選択 されるが、安定化金属の蒸発損失等の点から少な くとも 0 . 1 気圧以上の不活性ガス雰囲気が必要 である。冷却相 1 7 は、1 . 2 0 0 ℃以上の高温 度から 7 0 0 ~ 8 0 0 ℃までの温度の間を急冷す る目的で G a - I n 共晶合金浴や各種塩浴が用い られる。

## [発明の効果]

本発明は、以上説明したように20 T級の高磁界で高電流密度を有し、安定化材で被覆された極細多心構造を有する N b 3 A 』 系超電導線材で構成されているので以下に記載されるような効果を奏する。

高磁界で高電流密度を有する超電導線材であることにより、従来4.2 Kで超電導マグネットのみでは実現不可能な20 T級の高磁界を、より小型の装置で経済的に発生できる。また、安定化材で被覆された極細多心構造の超電導線材であることにより、20 T級の高磁界までをより短時間で、

7: N b 3 A l 心材、

8: N b マトリックス、

11:溶融金属被覆装置、

12;真空排気系、

13:不活性ガスのボンベ、

14:スプール、

15: 複合多心長尺線、

16:安定化金属溶融槽、

17:冷却槽、

18:スプール、

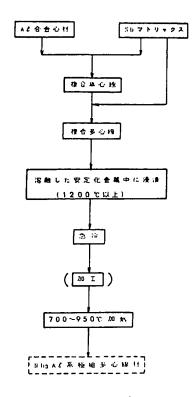
19:溶融金属部の雰囲気。

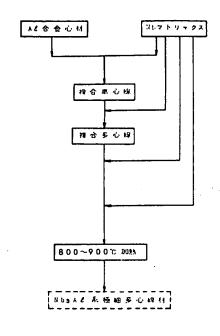
特許出願人 日立電線株式会社株式会社 日立製作所株式会社日立製作所科学技術庁金属材料技術研究所

代理人 弁理士 佐藤不二雄

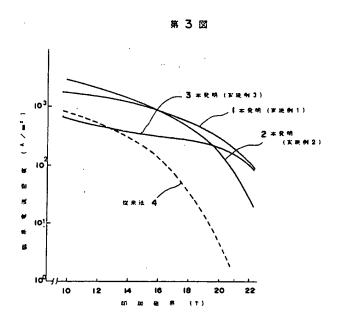
第 | 図

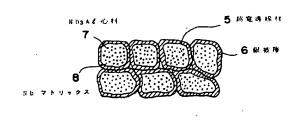
第 2 図

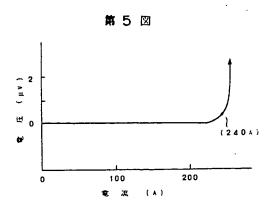




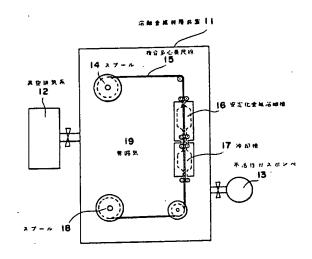
第 4 図







**76 ⊠** 



第1頁の続き

⑩Int. Cl. 5 織別記号 庁内整理番号 # C 22 C 27/02 1 0 2 A 7371-4K C 23 C 2/38 H 01 B 12/10 ZAA 8936-5G

@発 明 者 井 上 廉 茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術庁金属材料技術 研究所筑波支所内